

Microwave irradiated detergent tablets with improved water solubility - contain at least one compounded mixt. of anionic surfactants

Patent Family : DE4429550

International patents classification : C11D-001/02 C11D-011/00 C11D-017/00 C11D-017/06

• **Abstract :**

basic abstract DE4429550 A A method for the prepn. of washing- or cleaning agent tablets contg. anionic surfactants using microwave techniques in which the anionic surfactants are introduced in the form of 1 compounded mixt.

ADVANTAGE - The solubility of tablets is increased.
(Dwg.0/0)

• **Publication data:**

Family DE4429550 A1 96.02.22 * (9613) 9p C11D-001/02

WO9606156 A1 96.02.29 (9615) G 28p C11D-

017/00 NW: *CN *JP *KR *US RW: AT BE CH DE DK ES
FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-777721 A1 97.06.11
(9728) G C11D-017/00 R: AT BE CH DE ES FR GB IT LI
NL Based on WO9606156 JP10504349 W 98.04.28 (9827)
25p C11D-017/06 Based on WO9606156 KR97705629 A
97.10.09 (9841) C11D-017/00 Based on WO9606156 EP-
777721 B1 98.11.25 (9851) G C11D-017/00 R: AT BE CH
DE ES FR GB IT LI NL Based on WO9606156 DE59504349 G
99.01.07 (9907) C11D-017/00 Based on EP-777721

Based on WO9606156 **US5866531** A 99.02.02 (9912)
C11D-011/00 Based on WO9606156 ES2126310 T3 99.03.16
(9918) C11D-017/00 Based on EP-777721

Priority N° 94.08.19 94DE-4429550

Appli. data 94DE-4429550 94.08.19 95WO-EP03169 95.08.10
95EP-929834 95.08.10 95WO-EP03169 95.08.10 95WO-EP03169
95.08.10 96JP-507747 95.08.10 95WO-EP03169 95.08.10 97KR-
701086 97.02.19 95EP-929834 95.08.10 95WO-EP03169 95.08.10
95DE-504349 95.08.10 95EP-929834 95.08.10 95WO-EP03169
95.08.10 95WO-EP03169 95.08.10 97US-793021 97.03.26 95EP-
929834 95.08.10

Cited patents DE2327956; DE3104371; US4118333; WO9425563

• **Patentee & Inventor(s):**

Assignee (HENK) HENKEL KGAA

Inventors ASSMANN G, BAUER V, JACOBS J, KRUSE H,
VOGT G, WILSBERG H, WITT S

• **Accession codes :**

Accession nb. 96-117753/13

• **Manual codes :**

Derwent Classes D25

Others :

CPI secondary

C96-037371

NUM

9 patent(s) 21 country(s)

IC2

C11D-001/66

This Page Blank (uspto)

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIETE DER PATENTE



WO 9606156A1

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/06156 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Februar 1996 (29.02.96)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/03169 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 1995 (10.08.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 29 550.2 19. August 1994 (19.08.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ASSMANN, Georg [DE/DE]; Dechant-Königs-Strasse 9, D-41363 Jüchen (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE). JACOBS, Jochen [DE/DE]; Teschensudberg 50, D-42349 Wuppertal (DE). BAUER, Volker [DE/DE]; Marconistrasse 13, D-40589 Düsseldorf (DE). VOGT, Günther [DE/DE]; Brucknerstrasse 13, D-47918 Tönisvorst (DE). WILSBERG, Heinz-Manfred [DE/DE]; Am Falder 87, D-40589 Düsseldorf (DE). WITT, Sandra [DE/DE]; Ludwig-Wolker-Strasse 25, D-40764 Langenfeld (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TABLETS OF WASHING OR CLEANING AGENTS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELTABLETTEN (57) Abstract <p>Tablets of anionic surfactant-containing washing or cleaning agents have extraordinary solubility and decomposition behaviour when produced by microwave technology, the anionic surfactants being added as one or several compounds.</p> (57) Zusammenfassung <p>Aniontensid-haltige Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten zeigen ein hervorragendes Löse- und Zerfallsverhalten in Wasser, wenn sie unter Anwendung der Mikrowellentechnik hergestellt werden und die anionischen Tenside in Form eines oder mehrerer Compounds in das Verfahren eingebracht werden.</p> </p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Verfahren zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten"

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung tensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten unter Anwendung der Mikrowellentechnik.

Der Nachteil von herkömmlichen Wasch- und Reinigungsmitteltabletten, insbesondere von Waschmitteltabletten, die üblicherweise durch Verpressung hergestellt wurden, bestand darin, daß sich diese Tabletten aufgrund ihrer Kompaktheit nicht schnell genug lösten und die Aktivsubstanzen im Waschgang zu langsam freigesetzt wurden. Zusätzlich besaßen insbesondere Waschmitteltabletten eine zu geringe Zerfallsgeschwindigkeit.

Die ältere, nicht vorveröffentlichte internationale Anmeldung PCT/EP94/01330, auf deren Offenbarung ausdrücklich verwiesen wird, beschreibt ausführlich die Herstellung von wasch- und reinigungsaktiven Tabletten unter Anwendung der Mikrowellentechnik, die eine extrem hohe Lösegeschwindigkeit bzw. Zerfallsgeschwindigkeit aufweisen. Eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von Tabletten aus pulverförmigen oder granularen Rohstoffen unter Anwendung von Mikrowellen besteht darin, daß zumindest ein Teil dieser Ausgangsstoffe in hydratisierter Form vorliegt, wobei unter "hydratisiert" "hydratisiert unter bestimmten Bedingungen bezüglich Temperatur, Druck oder relativer Feuchtigkeit der Atmosphäre, welcher der Rohstoff ausgesetzt ist oder mit welcher der Rohstoff im Gleichgewicht steht" verstanden wird. Unter "Mikrowellen" wird im Rahmen dieser Erfindung der gesamte Frequenzbereich zwischen 3 und 300000 MHz verstanden, der also neben dem eigentlichen Mikrowellenbereich von oberhalb 300 MHz auch den Radiowellenbereich von 3 bis 300 MHz umfaßt. Mit Hilfe dieser Technik lassen sich sogenannte Makrosolids, die neben Tabletten beispielsweise auch Blöcke umfassen, herstellen, die üblicherweise bis zu 40 Gew.-% an Tensiden enthalten können. Falls einer der in substantiellen Mengen eingesetzten Rohstoffe ein kristallines Schichtsilikat insbesondere vom Typ SKS-6(R) (kristallines Natriumdisilikat; Handelsprodukt der Hoechst AG, Deutschland) ist, kann der Tensidgehalt sogar bis zu 60 Gew.-% betragen. Weitere mögliche Inhaltsstoffe sind einerseits die Mikrowellen-aktiven hydratisierten anorganischen oder organischen Salze wie Alkaliphosphat, Alkalicarbonat, Alkalibicarbonat, Alkalisulfat und

Citrat, aber auch Zeolith und sogar Peroxybleichmittel wie Perborat oder Percarbonat. Diese werden bevorzugt in umhüllter Form eingesetzt.

Schwierigkeiten bestehen noch bei der Herstellung von Mikrowellen-Tabletten, welche Aniontenside in substantiellen Mengen, beispielsweise in Mengen oberhalb 10 Gew.-% sowie anorganische Salze in Mengen unterhalb 60 Gew.-% enthalten. Derartige Tabletten lassen sich zwar technisch gemäß der Lehre der PCT/EP94/01330 herstellen; insbesondere Sulfat- und Sulfonathaltige Aniontenside neigen jedoch in derartig hohen Konzentrationen zu Verbräunungen, wodurch zwar die Waschleistung nicht beeinträchtigt wird, welche jedoch vom Verbraucher nicht akzeptiert werden. Außerdem verschlechtert sich das Löseverhalten der Tabletten mit steigendem Tensidgehalt.

Es wurde nun gefunden, daß das Löseverhalten tensidhaltiger Mikrowellen-Tabletten erhöht werden kann, indem ein wesentlicher Teil der Tenside nicht als Einzelrohstoff in die Tabletten eingearbeitet wird.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, wobei diese unter Anwendung der Mikrowellentechnik hergestellt werden und die anionischen Tenside in Form eines oder mehrerer Compounds in das Verfahren eingebracht werden.

Der Einsatz von derartigen Tensidcompounds, auch von hochkonzentrierten Tensidcompounds mit Gehalten von bis zu etwa 95 Gew.-% an Tensiden bewirkt lokale Tensidkonzentrationsunterschiede in der Tablette, was sich nicht nur als Vorteil bei der Verarbeitung, sondern auch beim späteren Zerfall der Tablette in der Waschflotte auswirkt.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und

anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure. Geht man dabei von Fetten und Ölen, also natürlichen Gemischen unterschiedlicher Fettsäureglycerinester aus, so ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der Sulfierung in an sich bekannter Weise mit Wasserstoff weitgehend abzusättigen, d.h. auf Iodzahlen kleiner 5, vorteilhafterweise kleiner 2 zu härten. Typische Beispiele geeigneter Einsatzstoffe sind Palmöl, Palmkernöl, Palmstearin, Olivenöl, Rüböl, Korianderöl, Sonnenblumenöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl, Leinöl, Lardöl oder Schweineschmalz. Aufgrund ihres hohen natürlichen Anteils an gesättigten Fettsäuren hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, von Kokosöl, Palmkernöl oder Rindertalg auszugehen. Die Sulfierung der gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen oder der Mischungen aus Fettsäureglycerinestern mit Iodzahlen kleiner 5, die Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen enthalten, erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließender Neutralisierung mit wäßrigen Basen, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/09009 angegeben ist. Die Sulfierprodukte stellen ein komplexes Gemisch dar, das Mono-, Di- und Triglyceridsulfonate mit α -ständiger und/oder innenständiger Sulfonsäuregruppierung enthält. Als Nebenprodukte bilden sich sulfonierte Fettsäuresalze, Glyceridsulfate, Glycerinsulfate, Glycerin und Seifen. Geht man bei der Sulfierung von ge-

sättigten Fettsäuren oder gehärteten Fettsäureglycerinestergemischen aus, so kann der Anteil der α -sulfonylierten Fettsäure-Disalze je nach Verfahrensführung durchaus bis etwa 60 Gew.-% betragen.

Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbesten der C₁₂-C₁₈-Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C₁₀-C₂₀-Oxoalkohole und diejenigen Halbesten sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate insbesondere bevorzugt. Dabei kann es auch von besonderem Vorteil und insbesondere für maschinelle Waschmittel von Vorteil sein, C₁₆-C₁₈-Alk(en)ylsulfate in Kombination mit niedriger schmelzenden Aniontensiden und insbesondere mit solchen Aniontensiden, die einen niedrigeren Krafft-Punkt aufweisen und bei relativ niedrigen Waschttemperaturen von beispielsweise Raumtemperatur bis 40 °C eine geringe Kristallisationsneigung zeigen, einzusetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Mittel daher Mischungen aus kurzkettigen und langkettigen Fettalkylsulfaten, vorzugsweise C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfate bzw. Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Fettalkylsulfaten oder C₁₂-C₁₈-Fettalkylsulfat mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten und insbesondere C₁₂-C₁₆-Fettalkylsulfaten mit C₁₆-C₁₈-Fettalkylsulfaten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch nicht nur gesättigte Alkylsulfate, sondern auch ungesättigte Alkenylsulfate mit einer Alkenylkettenlänge von vorzugsweise C₁₆ bis C₂₂ eingesetzt. Dabei sind insbesondere Mischungen aus gesättigten, überwiegend aus C₁₆ bestehenden sulfierten Fettalkoholen und ungesättigten, überwiegend aus C₁₈ bestehenden sulfierten Fettalkoholen bevorzugt, beispielsweise solche, die sich von festen oder flüssigen Fettalkoholmischungen des Typs HD-Oceno1 (R) (Handelsprodukt des Anmelders) ableiten. Dabei sind Gewichtsverhältnisse von Alkylsulfaten zu

Alkenylsulfaten von 10:1 bis 1:2 und insbesondere von etwa 5:1 bis 1:1 bevorzugt.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C₇-C₂₁-Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C₉-C₁₁-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C₁₂-C₁₈-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Waschmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈-bis C₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische. Insbesondere sind solche Seifengemische bevorzugt, die zu 50 bis 100 Gew.-% aus gesättigten C₁₂-C₂₄-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside und Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen

Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Außer anionischen Tensiden können in den Tabletten, gegebenenfalls auch in den aniontensidhaltigen Compounds auch nichtionische, kationische, zwitterionische oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Hierbei sind insbesondere nichtionische Tenside bevorzugt.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉-C₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃-C₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-C₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)_x eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x,

der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der R^2CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^3 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden aniontensidhaltige Compounds eingesetzt, welche verschiedene Aniontenside - beispielsweise Alkylsulfate und Alkylbenzolsulfonate und/oder Seife oder Alkylsulfate und sulfierte Fettsäureglycerinester - und/oder Aniontenside in Kombination mit Niotensiden - beispielsweise Alkylsulfate und ethoxylierte Fettalkohole oder Alkylsulfate, Alkylbenzolsulfonate, ethoxylierte Fettalkohole und/oder Alkylglykoside oder Alkylsulfate, Seife, ethoxylierte Fettalkohole und Glucamide - enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um Compounds, welche Aniontenside und Niotenside im Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:1 enthalten.

Bevorzugt eingesetzte Compounds weisen einen Tensidgehalt von mindestens 10 Gew.-% auf. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Compounds eingesetzt, welche mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Compound, Aniontenside aufweisen.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht dabei vor, daß in dem Verfahren mindestens 2 verschiedenartige Compounds eingesetzt werden. Beispielsweise ist es dabei möglich, Aniontenside und Niotenside dabei weitestgehend räumlich voneinander zu trennen, also in verschiedenen Compounds unterzubringen. Niotensidhaltige und aniontensidfreie Compounds können beispielsweise 40 bis 70 Gew.-% der genannten Niotenside sowie Silikate der bekannten Art, organische Buildersubstanzen wie polymere Polycarboxylate und/oder Phosphonate enthalten.

Besonders vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sehen dabei vor, daß mindestens 35 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% der Gesamt Rezeptur der Wasch- oder Reinigungsmitteltablette aus einem oder mehreren verschiedenartigen Compounds bestehen. Dabei kann ein Verfahren besonders vorteilhaft sein, bei dem sogar mindestens 75 Gew.-% und bis 100 Gew.-% der Gesamt Rezeptur als Compound, das gegebenenfalls nachbehandelt wurde, vorgelegt werden.

Auf diese Weise lassen sich herkömmliche und handelsübliche Wasch- oder Reinigungsmittel, welche mindestens ein aniontensidhaltiges Compound enthalten, auf die erfindungsgemäße Weise in Tabletten überführen. Beispiele

hierfür sind sprühgetrocknete Waschmittel mit Schüttgewichten von etwa 300 bis 600 g/l, die in den sprühgetrockneten Anteilen vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Aniontenside enthalten. Diese sprühgetrockneten Granulate können auch nachträglich mit weiteren Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln unter granulierenden Bedingungen besprüht oder abgepudert werden, wodurch das Schüttgewicht erhöht wird. Als bevorzugte flüssige Bestandteile sind hierbei nichtionische Tenside, als Puderungsmittel beispielsweise feinteilige Zeolithe, Kieselsäuren, Sulfate und/oder Calciumstearate zu nennen. In anderen bevorzugt verwendeten Wasch- oder Reinigungsmitteln liegen aniontensidhaltige sprühgetrocknete Granulate neben sprühgetrockneten oder granulierten Compounds vor, welche aus Trägermaterialien wie Zeolith, kristallinen Schichtsilikaten, polymeren Polycarboxylaten, Carbonaten und gegebenenfalls auch Silikaten bestehen und mit flüssigen bis pastenförmigen oder wachsartigen Inhaltsstoffen wie nichtionischen Tensiden und/oder Schauminhibitoren oder üblichen Textilweichmachern imprägniert sind.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden nicht nur sprühgetrocknete Wasch- oder Reinigungsmittel, sondern auch granuliert oder extrudiert Wasch- oder Reinigungsmittel, welche beispielsweise nach den Verfahren gemäß den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 339 996, EP-A-0 420 317 oder den internationalen Patentanmeldungen WO-A-93/23523 oder WO-A-91/02047 hergestellt wurden, beansprucht.

Selbstverständlich ist es auch möglich und im Rahmen dieser Erfindung sogar bevorzugt, nicht nur bereits derartige vorhandene Mittel in der angegebenen Art zu tablettieren, sondern separat hergestellte Compounds gegebenenfalls mit relativ geringen Mengen an Einzelkomponenten zu vermischen und mittels der Mikrowellentechnik zu tablettieren. So können sprühgetrocknete aniontensidhaltige Granulate mit zeolithhaltigen Granulaten, die mit nichtionischen Tensiden besprüht sind und/oder einzelnen Extrudaten, beispielsweise Enzym- oder Bleichaktivator-haltigen, aber auch Peroxybleichmittelhaltigen Extrudaten gemeinsam mittels Mikrowellentechnik tablettiert werden. Ebenso ist es möglich, auch verschiedene Extrudate, beispielsweise solche, die nach dem Verfahren gemäß der älteren deutschen Anmeldung P 44 06 210.9 hergestellt wurden, zur Mikrowellentablettierung

einzusetzen. Ebenso können als Compounds auch solche eingesetzt werden, die mittels Heißdampftrocknung oder Trocknung mittels Mikrowellenbestrahlung hergestellt wurden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch zumindest als eines von mehreren Compounds hoch anionensidhaltige Compounds eingesetzt, welche Anionensidgehalte oberhalb von 40 Gew.-%, vorzugsweise bis oberhalb von 90 Gew.-% aufweisen und insbesondere durch Granulierung mit gleichzeitiger Trocknungsmöglichkeit, vorteilhafterweise nach einem in einer Wirbelschicht ablaufenden Verfahren, wie es in der internationalen Anmeldung W093/04162 beschrieben ist, hergestellt wurden.

Werden die obengenannten Compound-haltigen Mischungen Mikrowellen gemäß der internationalen Patentanmeldung PCT/EP94/01330 ausgesetzt, so werden die Compounds durch ein lokales Aufschmelzen/Sintern an den Kontaktstellen untereinander verbunden. Die Hohlräume, die zwischen den einzelnen Compounds vor der Bestrahlung mit Mikrowellen vorliegen, bewirken eine hohe Porosität der entstandenen Tablette und tragen somit zur Verbesserung der Löseeigenschaften der Tablette bei.

Damit überhaupt ein lokales Sintern der Compounds möglich ist, muß zumindest ein Teil von ihnen Sintereigenschaften an der Oberfläche besitzen. Dazu ist es erforderlich, daß die Compounds selber oder deren Oberfläche genügend Wasser enthalten, so daß durch die Erhitzung dieses Wassers eine Verschmelzung der Kontaktstellen an den Compounds erfolgt. Gemäß der Lei der internationalen Patentanmeldung PCT/EP94/01330 muß zumindest ein Teil der mit Mikrowellen zu bestrahlenden Mischung in hydratisierter Form vorliegen, wobei unter "hydratisiert" "hydratisiert unter bestimmten Bedingungen bezüglich Temperatur, Druck oder relativer Feuchtigkeit der Atmosphäre, welcher der Rohstoff ausgesetzt ist oder mit welcher der Rohstoff im Gleichgewicht steht" verstanden wird.

In einer Ausführungsform der Erfindung werden deshalb Compounds eingesetzt, welche Anteile an Ausgangsstoffen enthalten, die in hydratisierter Form vorliegen. Sind diese wasserhaltigen Komponenten in den Compounds nicht oder für die Sinterung nicht in ausreichender Menge vorhanden, so

können die Compounds vor der Tablettierung mittels Mikrowellentechnik mit derartigen Substanzen in ausreichender Menge teilweise oder ganz umhüllt werden. Besonders bevorzugt eingesetzte Umhüllungssubstanzen sind dabei amorphe Silikate wie Metasilikate oder Wassergläser, Alkalicarbonate und Alkalisulfate, Zeolithe wie Zeolith A, X, Y oder P, insbesondere Zeolith A und P bzw. Mischungen aus diesen, aber auch organische Komponenten wie wasserhaltige Citrate, beispielsweise Natriumcitrat-dihydrat, oder wasserhaltige Acetate, beispielsweise Natriumacetat-trihydrat. Diese Umhüllungssubstanzen werden vorteilhafterweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, in das Verfahren eingebracht.

Die Gesamtrezeptur, bestehend aus den einzelnen Compounds sowie ggf. weiteren einzelnen nicht-tensidischen Rohstoffen, welche nicht als Compound vorliegen müssen, wird gemäß PCT/EP94/01330 in einen Formkörper gefüllt und mit Mikrowellen bestrahlt. Die Bestrahlung führt dabei zu erhöhten Temperaturen und zu der örtlichen Versinterung der Compounds an den Kontaktstellen, wobei die Hohlräume im Formkörper erhalten bleiben, also eine vollständige Verschmelzung der Compounds untereinander vermieden wird. Die Compounds selber werden also nicht durch höhere Temperaturen belastet. Diese Art der Sinterung führt zu einer überraschend hohen Bruchfestigkeit der Tablette, so daß diese ohne Probleme gehandhabt und insbesondere auch transportiert werden kann.

Sollten trotzdem bei diesem Verfahren auch in Abhängigkeit von der Rezeptur Tabletten resultieren, die keine ausreichende Stabilität und Festigkeit besitzen, so kann dieses Problem dadurch entstanden sein, daß die Fülldichte der Form nicht hoch genug war, also die Compounds durch ein übliches Befüllen der Form keine ausreichende Menge an Kontaktstellen untereinander aufwiesen. In diesem Fall kann durch ein Verfahren Abhilfe geleistet werden, wobei die gefüllte Form vor der Bestrahlung mit Mikrowellen einer Vorverpressung mit geringem Druck unterworfen wird. Hierzu sind alle die dem Fachmann bekannten (Vor-)Verpressungsverfahren geeignet. Die Vorverpressungen werden vorzugsweise bei Drucken von 0,1 bis 5 bar und insbesondere bei 0,1 bis 2 bar, entsprechend 1 bis 50 N/cm² bzw. 1 bis 20 N/m², durchgeführt. Hierdurch werden genügend große Kontaktstellen der einzelnen Compounds in der Tablette erzielt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sieht die Erfindung vor, daß in die Tabletten Sprengmittel eingebaut werden, welche ein Aufbrechen der Tablette, nachdem diese mit Wasser in Berührung gekommen ist, bewirken. Typische Sprengmittel, die in diesem Verfahren bevorzugt eingesetzt werden, sind beispielsweise Citronensäure bzw. Citrate, Bicarbonate und Carbonate, Bisulfat, aber auch Percarbonat. Aufgrund der in diesem Verfahren auftretenden relativ niedrigen Temperaturen ist es möglich, Peroxybleichmittel wie Perborat und sogar Percarbonat in die Tabletten einzuarbeiten. Weitere bevorzugte Sprengmittel sind mikrokristalline Cellulose, Zucker, insbesondere Sorbit, aber auch Schichtsilikate, insbesondere feinteilige und quellfähige Schichtsilikate von der Art der Bentonite oder Smekтите. Sprengmittel der geschilderten Art können dabei in Mengen von 0,5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, eingesetzt werden. Dabei ist es möglich, die Sprengmittel als Einzelrohstoff oder ebenfalls als Compound einzusetzen.

Sollte die Restfeuchte in der einzusetzenden Gesamtmischung einen Wert von etwa 5 bis 10 Gew.-% übersteigen, so empfiehlt es sich, die Sprengmittel vor dieser Feuchtigkeit zu schützen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden deshalb Sprengmittel eingesetzt, die vor ihrem Einsatz mit bekannten hydrophoben Komponenten umhüllt wurden. Lediglich beispielsweise werden an dieser Stelle als Umhüllungssubstanzen Paraffinöl oder Silikonöl genannt, deren Einsatz auch bevorzugt ist.

Die Tabletten können - wie bereits in der älteren Anmeldung PCT/EP94/013 beschrieben - mit weiteren Substanzen, vorzugsweise Inhaltsstoffen von Wasch- oder Reinigungsmitteln und insbesondere Inhaltsstoffen, welche gegenüber Mikrowellen empfindlich sind, nachbehandelt werden. Hierbei sind insbesondere Enzyme und Parfüme zu nennen. Als besonders vorteilhaft ist aber anzusehen, daß Enzyme aufgrund der besseren möglichen Temperatursteuerung bzw. der geringeren Temperaturbelastung der Gesamtmischung bei der erfindungsgemäßen Vorgehensweise auch mit bestrahlt werden können und nicht mehr nachträglich zugesetzt werden müssen.

Die Tabletten können alle üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- oder Reinigungsmitteln in ihrer Gesamtrezeptur enthalten. Zu diesen zählen neben den

bereits ausführlich beschriebenen Tensiden insbesondere anorganische und organische Buildersubstanzen, Komponenten, welche die Wiederanschmutzung des textilen Gewebes verhindern (soil repellents), und Vergrauungsinhibitoren, alkalische Salze, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Schauminhibitoren, textilweichmachende Stoffe, neutrale Salze sowie Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als anorganische Buildersubstanzen eignen sich neben den herkömmlichen Phosphaten insbesondere Alumosilikate vom Zeolith-Typ. Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P.

Geeignete Substitute bzw. Teils Substitute für Phosphate und Zeolithe sind kristalline, schichtförmige Natriumsilikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure

mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate (P 43 00 772.4) oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate (DE 42 21 381) enthalten.

Weitere geeignete Buildersysteme sind Oxidationsprodukte von carboxylgruppenhaltigen Polyglucosanen und/oder deren wasserlöslichen Salzen, wie sie beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/08251 beschrieben werden oder deren Herstellung beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO-A-93/16110 beschrieben wird.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen auch die bekannten Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate zu nennen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 280 223 beschrieben erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Die anorganischen und/oder organischen Buildersubstanzen werden vorzugsweise in Mengen von etwa 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 50 Gew.-%, in den Tabletten eingesetzt.

Zusätzlich können die Mittel auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen. Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese Öl- und

fettlösende Komponente enthält, gewaschen wird. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und insbesondere Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolteterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionische modifizierten Derivaten von diesen. Sie können bereits in geringen Mengen wirksam werden. Ihr Gehalt beträgt deshalb vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere bis 5 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, sowie Polyvinylpyrrolidon beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere werden Alkalicarbonat und amorphes Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%,

vorteilhafterweise zwischen 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Unter dem Begriff "amorph" wird im Rahmen der Erfindung auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es ist jedoch sehr wohl möglich und kann sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, daß die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen.

Diese röntgenamorphen Silikate sind ebenso wie einige im Handel erhältlichen Compounds aus Carbonaten und amorphen Silikaten geeignet, die üblichen Buildersubstanzen wie Phosphat, Zeolith und kristalline Schichtsilikate teilweise oder ganz zu ersetzen. Werden derartige Substanzen eingesetzt, so kann ihr Gehalt auch über die oben angegebenen Mengen für Carbonate und amorphe Silikate hinausgehen. Hierbei liegen Gehalte bis 40 Gew.-% oder sogar 60 Gew.-% durchaus im Rahmen der Erfindung.

Nach der Lehre der älteren deutschen Patentanmeldung P 43 19 578.4 können Alkalicarbonate auch durch schwefelfreie, 2 bis 11 Kohlenstoffatome und gegebenenfalls eine weitere Carboxyl- und/oder Aminogruppe aufweisende Aminosäuren und/oder deren Salze ersetzt werden. Im Rahmen dieser Erfindung ist es dabei bevorzugt, daß ein teilweiser bis vollständiger Austausch der Alkalicarbonate durch Glycin bzw. Glycinat erfolgt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der

Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat und/oder Percarbonat eingesetzt werden.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H₂O₂ organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, p-(Alkanoyloxy)benzolsulfonat ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucosepentaacetat. Weitere bekannte Bleichaktivatoren sind acetylierte Mischungen aus Sorbitol und Mannitol, wie sie beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 525 239 beschrieben werden. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivatoren liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%. Besonders bevorzugte Bleichaktivatoren sind N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin (TAED), 1,5-Diacetyl-2,4-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin (DADHT) und acetylierte Sorbitol-Mannitol-Mischungen (SORMAN).

Beim Einsatz in maschinellen Waschverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nicht-tensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, ggf. silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, z.B. solche aus Silikon, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Als Salze von Polyphosphonsäuren werden vorzugsweise die neutral reagierenden Natriumsalze von beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat,

Diethylentriaminpentamethylenphosphonat oder Ethylendiamintetramethylenphosphonat in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% verwendet.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere doch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Tabletten oder Compounds können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfo-styryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-styryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstyryl)-4'-(2-sulfo-styryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Tabletten hergestellt, welche 15 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 18 bis 35 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-% anionische oder anionische und nichtionische Tenside enthalten, wobei der Gehalt an anionischen Tensiden vorzugsweise

oberhalb von 10 Gew.-% liegt und das Gewichtsverhältnis Aniontenside : Niotensiden 5:1 bis 1:2 beträgt. Besonders bevorzugte anionische Tenside sind dabei Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate sowie Seifen. Bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte C₁₂-C₁₈-Fettalkohole oder -Oxoalkohole sowie Alkylglykoside. Des weiteren enthalten bevorzugt hergestellte Tabletten 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 40 Gew.-% Buildersubstanzen wie Zeolith A und/oder Zeolith P, kristalline Schichtsilikate vom Typ SKS-6(R) oder amorphe bzw. röntgenamorphe Silikate sowie Carbonat-Silikat-Compounds mit entsprechend hohem Calciumbindevermögen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Tabletten hergestellt, welche 40 bis 60 Gew.-% Compounds enthalten, die zu 10 bis 90 Gew.-% aus Aniontensiden, vorteilhafterweise aus Alkylbenzolsulfonaten und/oder Alkylsulfaten, sowie zu 10 bis 90 Gew.-% aus Buildersubstanzen, hydratisierten Salzen und/oder Sprengmitteln bestehen.

Weitere vorteilhafte Tabletten weisen zusätzlich Compounds auf, welche aniontensidfrei sind und Buildersubstanzen, vorteilhafterweise Zeolith A und/oder Zeolith P sowie 10 bis 40 Gew.-% Niotenside enthalten.

Beispiele

Beispiel 1:

Aus den unten aufgeführten Compounds, Pulvern und Flüssigkeiten wurde gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung PCT/EP94/01330 eine Tablette hergestellt. Dazu wurde in einem Mischer aus den Bestandteilen ein homogenes Gesamtgemisch hergestellt, welches anschließend in einen Formkörper gefüllt und 10 Sekunden mit einem Druck von 13 N/cm² vorverpreßt wurde (die auf die Kreisfläche ausgeübte Kraft betrug 35 N auf einer Fläche von 2,7 cm²). Anschließend erfolgte die Mikrowellenbestrahlung bei 2450 MHz und 700 Watt. Die Bestrahlung dauerte 7 Sekunden. Eine Temperatur von 60 °C wurde während des Bestrahlungsvorganges nicht überschritten.

Zusammensetzung:

- 3 Gew.-% Aniontensid-Compound (bestehend aus 90,5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkylsulfat, 5 Gew.-% Natriumsulfat, Rest Wasser)
- 41 Gew.-% eines sprühgetrockneten Granulats (bestehend aus 10 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat, 3 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Natriumfettsäureseife, 1,5 Gew.-% Talgfettalkohol mit 5 Ethylenoxid-Gruppen, 60 Gew.-% Zeolith (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz), 5 Gew.-% Natriumcarbonat, 2,5 Gew.-% Sulfat und sonstigen Salzen aus Lösungen und Rohstoffen sowie 18 Gew.-% Wasser)
- 3 Gew.-% eines granularen Schauminhibitors auf Basis von Silikonöl (15 Gew.-%ig)
- 14 Gew.-% Natriumperboratmonohydrat
- 7 Gew.-% eines granularen Bleichaktivators auf Basis Tetraacetylenhydramin
- 1 Gew.-% Natriumcarbonat (kalzinierte Soda)
- 1 Gew.-% Kieselsäure
- 2 Gew.-% Zeolith-Pulver
- 1 Gew.-% copolymeres Salz der Acrylsäure und der Maleinsäure
- 3 Gew.-% einer 30-%igen wäßrigen Lösung dieses Copolymeren
- 11 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat

- 9 Gew.-% Citronensäure
- 1 Gew.-% eines Enzymgranulats auf Basis Protease
- 2 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 Ethylenoxid-Gruppen
- 1 Gew.-% Parfüm

Die Tablette wies eine gute Bruchfestigkeit bei Drucken zwischen 7,4 bis 37 N/cm² auf.

Die Tablette wies außerdem eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit in Wasser auf: Bereits nach 1 Minute waren große Teile der Tablette zerfallen; nach 5 Minuten war die Tablette zu 100 % zerfallen.

Anstelle des Perborats konnte auch Percarbonat eingesetzt werden. Ebenso war es möglich, die Seife als separates Seifengranulat, enthaltend mehr als 80 Gew.-% Seife und weiterhin Soda und polymere Polycarboxylate, einzusetzen.

Beispiel 2:

Aus den unten aufgeführten Compounds, Pulvern und Flüssigkeiten wurde gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung PCT/EP94/01330 eine Tablette hergestellt. Dazu wurde in einem Mischer aus den Bestandteilen ein homogenes Gesamtgemisch hergestellt, welches anschließend in einen Formkörper gefüllt und 10 Sekunden mit einem Druck von 2,6 N/cm² vorverpreßt wurde (Die auf die Kreisfläche ausgeübte Kraft betrug 7 N auf einer Fläche von 2,7 cm²). Anschließend erfolgte die Mikrowellenbestrahlung bei 2450 MHz und 700 Watt. Die Bestrahlung dauerte 7 Sekunden. Eine Temperatur von 65 °C wurde während des Bestrahlungsvorganges nicht überschritten.

Zusammensetzung:

- 3 Gew.-% Aniontensid-Compound (bestehend aus 90,5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkylsulfat, 5 Gew.-% Natriumsulfat, Rest Wasser)
- 48 Gew.-% eines sprühgetrockneten Granulats (bestehend aus 10,3 Gew.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat, 2,9 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Natriumfett-säureseife, 1,5 Gew.-% Talgfettalkohol mit 5

...

- Ethylenoxid-Gruppen, 56,4 Gew.-% Zeolith (berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz), 3,4 Gew.-% Natriumcarbonat, 2,3 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon, 5,4 Gew.-% copolymeres Salz der Acrylsäure und der Maleinsäure, 1 Gew.-% sonstigen Salzen aus Lösungen und Rohstoffen sowie 16,8 Gew.-% Wasser)
- 3 Gew.-% eines granularen Schauminhibitors auf Basis von Silikonöl (15 Gew.-%ig)
- 3 Gew.-% Natriumcarbonat (kalzinierte Soda)
- 1 Gew.-% Kieselsäure
- 3 Gew.-% Zeolith-Pulver
- 2 Gew.-% copolymeres Salz der Acrylsäure und der Maleinsäure
- 11 Gew.-% Natriumhydrogencarbonat
- 14 Gew.-% Natriumcitrat
- 1 Gew.-% eines Enzymgranulats auf Basis Protease
- 5 Gew.-% C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 7 Ethylenoxid-Gruppen
- 1 Gew.-% Parfüm
- 5 Gew.-% Natriumsilikat (Na₂O : SO₂, 1 : 2,0 mit 18 Gew.-% Wasser).

Die Tablette wies eine gute Bruchfestigkeit bei Drucken zwischen 7,4 bis 22 N/cm² auf.

Die Tablette wies außerdem eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit in Wasser auf: Bereits nach 0,5 Minuten waren große Teile der Tablette zerfallen; nach 4 Minuten war die Tablette zu 100 % zerfallen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung aniontensidhaltiger Wasch- oder Reinigungsmitteltabletten, dadurch gekennzeichnet, daß diese unter Anwendung der Mikrowellentechnik hergestellt werden und die anionischen Tenside in Form eines oder mehrerer Compounds in das Verfahren eingebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß aniontensidhaltige Compounds eingesetzt werden, die verschiedene Aniontenside und/oder Aniontenside in Kombination mit Niotensiden enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 2 verschiedenartige Compounds eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 35 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% und insbesondere mindestens 70 Gew.-% der Gesamtrezeptur der Wasch- oder Reinigungsmitteltablette aus einem oder mehreren verschiedenartigen Compounds bestehen.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Compounds eingesetzt werden, die Ausgangsstoffe enthalten, welche in hydratisierter Form vorliegen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein, mehrere oder alle Compounds vor der Tablettierung mittels Mikrowellentechnik mit hydratisierten Substanzen, vorzugsweise mit amorphen Alkalisilikaten, Alkalicarbonaten und Bicarbonaten, Alkalisulfaten und Bisulfaten, Zeolith, Citraten und Acetaten teilweise oder ganz umhüllt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungsmaterialien in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtrezeptur, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die gefüllte Form vor der Bestrahlung mit Mikrowellen einer Vorverpressung unterworfen wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Sprengmittel in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 25 Gew.-% eingesetzt werden, die ein Aufbrechen der Tablette bewirken, nachdem diese mit Wasser in Berührung gekommen sind.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß diese Sprengmittel in umhüllter Form eingesetzt werden, wobei Paraffinöle und Silikonöle als Umhüllungsmaterialien bevorzugt sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/03169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,23 27 956 (HENKEL & CIE GMBH) 19 December 1974 see page 26; claims; example 8 ----	1
A	DE,A,31 04 371 (HENKEL KGAA) 11 November 1982 see page 4; examples ----	1
A	US,A,4 118 333 (DUGAN BERNARD BARON ET AL) 3 October 1978 see claims; examples ----	1
P,X	WO,A,94 25563 (HENKEL-ECOLAB) 10 November 1994 cited in the application see claims; examples 1.9-1.31; table 11 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 1995

Date of mailing of the international search report

14.11.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Pfannenstein, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03169

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2327956	19-12-74	NONE	
DE-A-3104371	11-11-82	NONE	
US-A-4118333	03-10-78	CA-A- 1095801	17-02-81
		DE-A- 2646953	21-04-77
		FR-A, B 2328767	20-05-77
		SE-A- 7611573	21-04-77
		SE-B- 433618	04-06-84
WO-A-9425563	10-11-94	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03169

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,23 27 956 (HENKEL & CIE GMBH) 19.Dezember 1974 siehe Seite 26; Ansprüche; Beispiel 8 ---	1
A	DE,A,31 04 371 (HENKEL KGAA) 11.November 1982 siehe Seite 4; Beispiele ---	1
A	US,A,4 118 333 (DUGAN BERNARD BARON ET AL) 3.Oktober 1978 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1
P,X	WO,A,94 25563 (HENKEL-ECOLAB) 10.November 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele 1.9-1.31; Tabelle 11 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7.November 1995

Abenddatum des internationalen Recherchenberichts

14.11.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patendaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Pfannenstein, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nates Aktenzeichen

PCT/EP 95/03169

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2327956	19-12-74	KEINE	
DE-A-3104371	11-11-82	KEINE	
US-A-4118333	03-10-78	CA-A- 1095801	17-02-81
		DE-A- 2646953	21-04-77
		FR-A,B 2328767	20-05-77
		SE-A- 7611573	21-04-77
		SE-B- 433618	04-06-84
WO-A-9425563	10-11-94	KEINE	